

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-183886

(43) 公開日 平成9年(1997)7月15日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 51/04	L K X		C 0 8 L 51/04	L K X
C 0 8 K 5/523			C 0 8 K 5/523	
// (C 0 8 L 51/04 71: 12)				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 21 頁)

(21) 出願番号 特願平7-343112

(22) 出願日 平成7年(1995)12月28日

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 西原 一

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 金谷 隆一郎

神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号

旭化成工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小松 秀岳 (外3名)

(54) 【発明の名称】 流動性と衝撃強度の優れた滴下型難燃スチレン系樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 流動性と衝撃強度が優れており、特定の芳香族リン酸エステルを用いた場合には、長期間連続成形を行なってもモールドディポジットが発生しない滴下型スチレン系難燃樹脂組成物の提供。

【解決手段】 ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、芳香族リン酸エステル 1~50重量部を必須成分とし、必要に応じてポリフェニレンエーテルを1~40重量部含有するスチレン系樹脂組成物であって、上記ゴム変性スチレン系樹脂の樹脂部分の重量平均分子量が25万~10万であり、かつ上記樹脂部分中の、分子量4万以下の樹脂の重量が15重量%以下であることを特徴とする流動性と衝撃強度の優れた滴下型難燃スチレン系樹脂組成物。

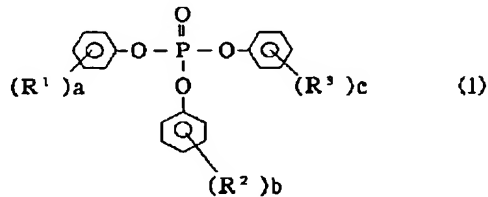
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、芳香族リン酸エステル1～50重量部を含有するスチレン系樹脂組成物であって、上記ゴム変性スチレン系樹脂の樹脂部分の重量平均分子量が25万～10万であり、かつ上記樹脂部分中の、分子量4万以下の樹脂の重量が15重量%以下であることを特徴とする流動性と衝撃強度の優れた滴下型難燃スチレン系樹脂組成物。

【請求項2】 ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、更にポリフェニレンエーテルを1～40重量部含有する請求項1の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物。

【請求項3】 芳香族リン酸エステルが下記式(1)で示される請求項1または2の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物。

## 【化1】



(式中、a、b、cは1から3、R¹、R²、R³は水素または炭素数が1から30の炭化水素であり、化合物全体として、置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計が平均12から25である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記芳香族リン酸エステルの置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計は、数平均で表し、上記芳香族リン酸エステル中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は滴下型スチレン系難燃樹脂組成物に関する。更に詳しくは、流動性と衝撃強度が優れており、特定の芳香族リン酸エステルを用いた場合には、長期間連続成形を行なってもモールドディボットが発生しない滴下型スチレン系難燃樹脂組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】スチレン系樹脂は、成形性に優れることに加え、耐衝撃性に優れていることから、自動車部品、家電部品、OA機器部品を始めとする多岐の分野で使用されているが、スチレン系樹脂の易燃性のためにその用途が制限されている。

【0003】スチレン系樹脂の難燃化の方法としては、ハロゲン系、リン系、無機系の難燃剤をスチレン系樹脂に添加することが知られており、それによりある程度難燃化が達成されている。しかしながら、ハロゲン系難燃剤を用いた場合には、環境等の問題を有し、リン系、無機系難燃剤を用いた場合は、衝撃強度、成形加工流動

性及び耐熱性が必ずしも満足できるものではなく、そして、成形時に耐揮発性有機リンによる金型汚染、いわゆるモールドディボットが発生するために生産性を低下させたり、または金型汚染物が成形品に転写しストレスクラックを引き起こすという問題があり、工業的使用が狭められる。

【0004】従来、スチレン系樹脂の難燃性を向上させる方法として、例えば、スチレン系樹脂、メラミン等の窒素化合物、ポリオール、及び有機リン酸エステルからなる樹脂組成物(特開平4-117442号公報)、特定の平均ゴム粒子径のゴム変性スチレン樹脂とハロゲン系難燃剤からなる着火後溶融滴下型自己消滅性スチレン系樹脂組成物(特公平6-43542号公報)、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレン/赤リン(米国特許3663654号)、ポリフェニレンエーテル/リン酸エステル/熱可塑性エラストマー(米国特許4684682号)、ポリフェニレンエーテル/ポリスチレン/有機リン化合物(特開昭57-153035号)、及びポリフェニレンエーテル/ポリスチレン/有機リン化合物/トリアジン化合物(欧州特許311909号)からなる樹脂組成物が開示されている。しかしながら、該公報の樹脂組成物は、難燃性、成形加工流動性及び衝撃強度が必ずしも満足できるものではなく、実用化されていない。

【0005】揮発性を改良する技術として、フェノール樹脂と特定のアルキル基置換リン酸エステル単量体からなる積層板用樹脂組成物(特開平1-95149、特開平1-242633、特開平1-193328号公報)が開示されている。該公報の難燃剤の対象は熱硬化樹脂であり、本発明のスチレン系樹脂組成物とは異なる。

【0006】また、スルホン酸塩とジノニルフェニルフェニルフォスフェート等のリン酸エステルからなる帯電防止剤(特開平3-64368号公報)、ポリオールエステルとビスノニルフェニルフェニルフォスフェート等のトリアリールフォスフェートからなる潤滑剤(米国特許4780229)が開示されているが、該公報の剤は難燃組成物ではなく、本発明と本質的に異なる。

【0007】そして、ポリカーボネート、ABS樹脂、ハロゲン化リン酸エステル、ポリテトラフルオロエチレンからなる樹脂組成物(WO9106598)、ポリカーボネート、AAS樹脂、リン酸エステル、ポリテトラフルオロエチレンからなる樹脂組成物(EP534297)、ポリカーボネート、ABS樹脂、リン酸エステル、ポリテトラフルオロエチレンからなる樹脂組成物(DE4309142)、ポリカーボネート、ABS樹脂、芳香族リン酸エステル、芳香族スルホン酸金属塩からなる樹脂組成物(特開平6-299060号公報)、ポリカーボネート、ポリエステル-ポリカーボネート、ABS樹脂、リン酸エステル、ポリテトラフルオロエチレンからなる樹脂組成物(EP482451)、ポリカ

ーボネート、ABS樹脂、リン酸エステル、ポリカーボネート-シロキサンプロック共重合体からなる樹脂組成物(DE4016417)が知られている。上記ポリカーボネート系樹脂組成物に用いられているリン酸エステルは、特定の置換基を有するリン酸エステル単量体を用いていないために、耐揮発性と難燃性のバランス特性が劣る。

【0008】次いで、フェニル基とイソプロピルフェニル基と炭素数が4~12のアルキル基置換のフェニル基からなるフォスフェートからなる難燃剤(特開平2-792号公報、EP324716、同一対応出願)、ポリフェニレンエーテル/スチレン系樹脂/トリス(イソプロピルフェニル)フォスフェートからなる難燃樹脂(特開平1-48844号公報)、ポリスチレン/ターピチルフェニル フェニルフォスフェート/ポリオールエステルからなる機能性流動体組成物(functional fluid composition)(USP4645615)が開示されている。該公報のフォスフェートの置換基の数平均炭素数合計は、本発明の定義に従えば12未満であるために耐揮発性が充分ではない。

【0009】さらに、トリス(4-フェニルフェニル)フォスフェート、トリス(ベンジルフェニル)フォスフェート等の、本願の置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ が芳香族炭酸化水素であるフォスフェートを含有する難燃樹脂組成物(DE4016417、EP534297、EP534297)が開示されている。上記フォスフェートを含有した難燃組成物は、耐熱性に優れているものの、流動性、難燃性が劣る。

【0010】スチレン系樹脂の難燃化技術として、ポリフェニレンエーテル、スチレン系樹脂、リン酸の金属塩、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート等のフォスフェートからなる難燃樹脂組成物(特開昭63-305161号公報)、ポリフェニレンエーテル、高分子量ポリエチレンを必須成分とし、必要に応じてトリス(ノニルフェニル)フォスフェート等のフォスフェートからなるポリフェニレンエーテル樹脂組成物(EP550204)、芳香族ポリカーボネート、ABS樹脂、AS樹脂、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート等のフォスフェート、芳香族スルホン酸塩、及び繊維状補強材からなる難燃性樹脂組成物(特開平6-299060号公報)が開示されている。上記3公報の樹脂組成物は、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート等のフォスフェートを含有しているために難燃性が低く、難燃性を向上させようと上記フォスフェートを多量に添加すると耐熱性が著しく低下する。また、トリス(ノニルフェニル)フォスフェートとビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェートとノニルフェニル ジフェニルフォスフェートを特定量組み合わせることにより、難燃性、流動性、耐熱性、衝撃強度、及び耐水光沢保持性のバランス特性が著しく向上することは開示されていない。

【0011】今一つの難燃化技術として、炭素数4~22のアルキル基、炭素数12~22のアルケニル基、フェニル基および炭素数7~15のアルキルフェニル基(アルキル基炭素数1~9)から選ばれた炭化水素基からなるリン酸トリエステルの製造方法(特開平3-294284号公報)が開示されている。該公報は製造方法であるという点で異なるだけでなく、該公報には、特定の置換基含有芳香族リン酸エステル単量体を用いることにより、特にスチレン系樹脂において難燃性を保持しつつ、連続成形性(耐揮発性)を著しく向上させることが開示されていないし、暗示さえされていない。

【0012】最後に、イソプロピル基を複数個含有するフォスフェート単量体及びその難燃組成物(GB2027712、US4370281、特公昭63-61313、同一対応出願)が開示されている。該公報のフォスフェートの置換基の数平均炭素数合計は、本発明の定義に従えば6~47と広く、本発明の特定の数平均炭素数を有する置換基のみ難燃性と耐揮発性のバランス特性が発現することが開示されていない。また、本発明の特定の置換基を有することにより、難燃性、とりわけ滴下型難燃性が向上することが記載されていないだけでなく、暗示さえされていない。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、このような現状に鑑み、上記のような問題点のない、即ち流動性と衝撃強度が優れており、特定の芳香族リン酸エステルを用いた場合には、長期間連続成形を行なってもモールドディボジットが発生しない滴下型スチレン系難燃樹脂組成物の提供を目的とするものである。

【0014】

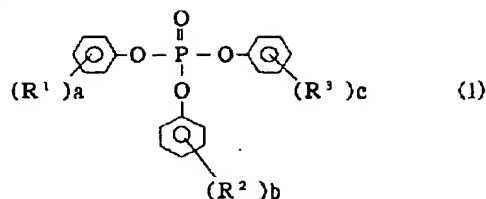
【課題を解決するための手段】本発明者らは、流動性と衝撃強度の改良技術を鋭意検討した結果、特定の重量平均分子量と特定の分子量の樹脂が特定量存在する場合には、衝撃強度を保持しつつ、流動性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出した。そして芳香族リン酸エステルとして、特定の置換基を含有する芳香族リン酸エステル単量体を用いることにより、驚くべきことに、モールドディボジットを抑制しつつ、スチレン系樹脂の難燃性を飛躍的に向上させることが可能になることを見出し、本発明を完成した。

【0015】即ち、本発明は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、芳香族リン酸エステル1~50重量部を必須成分とし、必要に応じてポリフェニレンエーテルを1~40重量部含有するスチレン系樹脂組成物であって、上記ゴム変性スチレン系樹脂の樹脂部分の重量平均分子量が25万~10万であり、かつ上記樹脂部分中の、分子量4万以下の樹脂の重量が15重量%以下であることを特徴とする流動性と衝撃強度の優れた滴下型難燃スチレン系樹脂組成物、及びとりわけ芳香族リン酸エステルが下記式(1)で示される滴下型難燃スチレン

系樹脂組成物。

【0016】

【化2】



【0017】(式中、a、b、cは1から3、R¹、R²、R³は水素または炭素数が1から30の炭化水素であり、化合物全体として、置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計が平均12から25である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記芳香族リン酸エステルの置換基R¹、R²、R³の炭素数の合計は、数平均で表し、上記芳香族リン酸エステル中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

以下、本発明を詳しく説明する。

【0018】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物は、特定の分子量を有するゴム変性スチレン系樹脂(A成分)と、必要に応じてポリフェニレンエーテル(B成分)と芳香族リン酸エステル(C成分)を含有する。

【0019】上記A成分は成形用樹脂組成物の主成分をなし、成形品の強度保持の役割を担う。B成分はA成分の耐熱性と難燃性を向上させる成分であり、C成分は難燃剤であり、かつ燃焼時の滴下促進剤として作用する。

【0020】ここで、A成分の樹脂部分の重量平均分子量が25万～10万であり、かつA成分中の、分子量4万以下の樹脂の重量が15重量%以下であることが必須である。上記重量平均分子量が25万を越えると、衝撃強度は優れているものの、流動性が劣る。一方、上記重量平均分子量が10万未満では衝撃強度が著しく低下する。また、A成分中の、分子量4万以下の樹脂とは芳香族ビニル単量体並びに芳香族単量体の2量体及び3量体をも含む芳香族ビニル系樹脂であり、その重量が15重量%を越えると衝撃強度の低下が著しい。

【0021】また、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、更にポリフェニレンエーテルを1～40重量部含有する場合には、耐熱性が向上する。

【0022】そして芳香族リン酸エステルとして、特定のアルキル基置換の芳香族リン酸エステルの場合には、長期間連続成形を行なってもモールドディボットが発生しない滴下型スチレン系難燃樹脂組成物が得られる。

【0023】上記芳香族リン酸エステルは、縮合体でなく単量体であることが重要である。単量体であるために燃焼初期に効率良く気化する。特に滴下型難燃スチレン系樹脂の場合には、単量体であるためにスチレン系樹脂の可塑性を促進し、燃焼時の滴下性が向上する。

【0024】次に上記芳香族リン酸エステル単量体の置換基R¹、R²、R³は水素または炭素数が1から30のアルキル基であり、化合物全体として、置換基R¹、R²、R³の炭素数合計の数平均が12から25であることが好ましい。上記炭素数合計の数平均が12未満では、難燃性は優れているが、揮発性が高く、一方、25を越えると難燃性が低下することを見出した。

【0025】上記要件を満足する芳香族リン酸エステルは、窒素中での加熱試験(昇温速度40℃/分)において、300℃での減量が0～10重量%であり、かつ400℃での減量が30～100重量%、好ましくは50～100重量%である。即ち、300℃での減量が10重量%以下であるために、スチレン系樹脂の成形においてはモールドディボットが発生しないで、一方、燃焼初期の400℃において、急激に気化するために気相効果による難燃性が発現する。さらに、特定の置換基を有することによりスチレン系樹脂との相溶性が向上するために、滴下性が著しく促進されることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0026】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物で使用するゴム変性スチレン系樹脂(A成分)は、ゴム変性スチレン系樹脂単独またはゴム変性スチレン系樹脂とゴム非変性スチレン系樹脂からなり、B、C成分と相溶もしくは均一分散し得るものであれば特に制限はない。また、ゴム変性スチレン系樹脂は、ビニル芳香族系重合体よりなるマトリックス中にゴム状重合体が粒子状に分散してなる重合体をいい、ゴム状重合体の存在下に芳香族ビニル単量体及び必要に応じ、これと共重合可能なビニル単量体を加えて単量体混合物を公知の塊状重合、塊状懸濁重合、溶液重合、または乳化重合することにより得られる。

【0027】このような樹脂の例としては、耐衝撃性ポリスチレン、ABS樹脂(アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体)、AAS樹脂(アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレン共重合体)、AES樹脂(アクリロニトリル-エチレンプロピレンゴム-スチレン共重合体)等が挙げられる。

【0028】ここで、前記ゴム状重合体は、ガラス転移温度(Tg)が-30℃以下であることが必要であり、-30℃を越えると耐衝撃性が低下する。

【0029】このようなゴム状重合体の例としては、ポリブタジエン、ポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(アクリロニトリル-ブタジエン)等のジエン系ゴム及び上記ジエンゴムを水素添加した飽和ゴム、イソブレンゴム、クロロブレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン-ジエンモノマー三元共重合体(EPM)等を挙げることができ、特にジエン系ゴムが好ましい。

【0030】上記のゴム状重合体の存在下に重合させるグラフト重合可能な単量体混合物中の必須成分の芳香族

10

20

30

40

50

ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0031】また、ゴム変性スチレン系樹脂の成分として必要に応じて、芳香族ビニル単量体に共重合可能な単量体成分を一種以上導入することができる。耐油性を高める必要がある場合は、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の不飽和ニトリル単量体を用いることができる。

【0032】そして、ブレンド時の溶融粘度を低下させる必要がある場合は、炭素数が1~8のアルキル基からなるアクリル酸エステルを用いることができる。また更に、樹脂組成物の耐熱性を更に高める必要がある場合は、 $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸、N-置換マレイミド等の単量体を共重合してもよい。特に $\alpha$ -メチルスチレン、アクリル酸ブチルは滴下型難燃性に優れている。単量体混合物中に占める上記ビニル芳香族単量体と共重合可能なビニル単量体の含量は0~40重量%である。

【0033】ゴム変性スチレン系樹脂におけるゴム状重合体は、好ましくは5~80重量%、特に好ましくは10~50重量%、グラフト重合可能な単量体混合物は、好ましくは95~20重量%、更に好ましくは90~50重量%の範囲にある。この範囲内では、目的とする樹脂組成物の耐衝撃性と剛性のバランスが向上する。更には、スチレン系重合体のゴム粒子径は、0.1~5.0  $\mu\text{m}$ が好ましく、特に0.2~3.0  $\mu\text{m}$ が好適である。上記範囲内では特に耐衝撃性が向上する。

【0034】ゴム変性スチレン系樹脂の樹脂部分の重量平均分子量が25万~10万であり、重量平均分子量に関する上記要件を満たすための手段としては、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整等を挙げることができる。例えば、重量平均分子量を上げるには、重合開始剤、連鎖移動剤を削減するか、または重合温度を低下する。

【0035】またゴム変性スチレン系樹脂の樹脂部分の分子量4万以下の樹脂の重量が15重量%以下である。そのためには、例えば連続溶液重合において完全混合重合器で均一温度で重合するか、若しくはスタードチューブ型重合器において重合開始剤を用いることにより達成される。

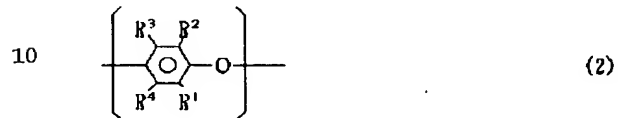
【0036】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物において、ゴム変性スチレン系樹脂に他の熱可塑性樹脂を配合することができる。例えば、ポリフェニレンエーテル系、ポリアミド系、ポリエステル系、ポリフェニレンスルフィド系、ポリカーボネート系、ポリメタクリレート系等の単独もしくは二種以上を混合したものを使用することができる。ここで、特にスチレン系樹脂に添加することができる熱可塑性樹脂としてポリフェニレンエ

ーテル系、ポリカーボネート系の熱可塑性樹脂が好ましい。

【0037】ゴム変性スチレン系樹脂に配合することのできるポリフェニレンエーテル(B成分)は、下記式(2)で示される結合単位からなる単独重合体及び/又は共重合体である。

【0038】

【化3】



【0039】但し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ は、それぞれ水素、炭化水素、または置換炭化水素基からなる群から選択されるものであり、互いに同一でも異なってもよい。このポリフェニレンエーテルの具体的な例としては、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体等が好ましく、中でもポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレンエーテル)が好ましい。かかるポリフェニレンエーテルの製造方法は特に限定されるものではなく、例えば、米国特許第3,306,874号明細書記載の方法による第一銅塩とアミンのコンプレックスを触媒として用い、例えば2,6-キシレノールを酸化重合することにより容易に製造でき、そのほかにも米国特許第3,306,875号明細書、米国特許第3,257,357号明細書、米国特許第3,257,358号明細書、及び特公昭52-17880号公報、特開昭50-51197号公報に記載された方法で容易に製造できる。本発明にて用いる上記ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ (0.5 g/dl、クロロホルム溶液、30℃測定)は、0.20~0.70 dl/gの範囲にあることが好ましく、0.30~0.60 dl/gの範囲にあることがより好ましい。ポリフェニレンエーテルの還元粘度 $\eta_{sp}/c$ に関する上記要件を満たすための手段としては、前記ポリフェニレンエーテルの製造の際の触媒量の調整などを挙げることができる。

【0040】ポリフェニレンエーテルの量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは1~40重量部、更に好ましくは、1~10重量部、最も好ましくは、3~8重量部である。

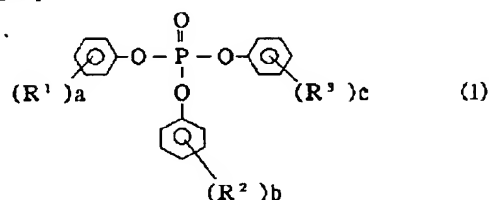
【0041】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物で使用する芳香族リン酸エステル(C成分)は、例えば、トリフェニルフォスフェート、トリクレジルフォスフェート、トリキシレニルフォスフェート、フェニルネオペンチルフォスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジフォスフェート、ジシクロペンチルハイポジフォスフェート、エチルピロカテコールフォスフェート、ジピロカテコールハイポジフォスフェート、テトラフェ

ニルレゾルシンジフォスフェート、テトラフェニルビスフェノールAジフォスフェート、テトラクレジルビスフェノールAジフォスフェート等である。

【0042】この中でも特に、下記式(1)で示される芳香族リン酸エステル単量体が好ましい。

【0043】

【化4】



【0044】(式中、a、b、cは1から3、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ は水素または炭素数が1から30の炭化水素であり、化合物全体として、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計が平均12から25である。ここで、異なった置換基を有する、複数の芳香族リン酸エステルからなる場合には、上記芳香族リン酸エステルの置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数の合計は、数平均で表し、上記芳香族リン酸エステル中の各芳香族リン酸エステル成分の重量分率と、各成分の置換基の炭素数の合計との積の和である。)

ここで、芳香族リン酸エステル単量体の中でも、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数合計の数平均は、14~22が好ましく、さらには16~20が好ましく、17~19が最も好ましい。

【0045】具体的な置換基として、ノニル基、t-ブチル基等のブチル基、t-アミル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、オクタドデシル基等が挙げられ、一つまたは複数の置換基が一つの芳香環にオルト、メタ、パラの何れの位置にも置換することができるが、パラ置換体が好ましい。一つのリン酸エステル単量体に置換するアルキル基の炭素数の合計が12~25の範囲にあることが最も好ましいが、長鎖アルキル基が一つだけ置換した芳香環を一つだけ有するリン酸エステル単量体よりも、アルキル基が一つだけ置換した芳香環が複数個有するリン酸エステル単量体の方が耐熱性及び耐水性が優れている。例えば、置換するアルキル基の炭素数の合計が18でも、オクタデシルフェニルジフェニルフォスフェートよりも、ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェートの方が耐熱性が高く好ましい。

【0046】前記芳香族リン酸エステル単量体の中でも、特に $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の少なくとも1つはノニル基であるリン酸エステル単量体が好ましく、 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ がノニル基であり、 $\text{R}^3$ が水素である芳香族リン酸エステル単

量体〔ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート〕が最も好ましい。上記リン酸エステル単量体は、難燃剤中に50重量%以上含有する場合に特に大きな難燃性効果が発現する。そして、上記リン酸エステル単量体は火種の滴下性に優れ、UL-94に準拠した難燃性基準において、V-2ランクの難燃剤として極めて優れている。この事実は従来知られていなかった。

【0047】また、耐揮発性の観点から、置換基の炭素数の合計が本発明の要件を満たす必要があるが、置換基の炭素数の合計が12未満のものの割合が20重量%以下である場合には、さらに優れた耐揮発性が発現する。

【0048】そして、前記芳香族リン酸エステル単量体の熱安定性、特に耐熱変色性の観点から、残存酸性物質の指標としてJIS-K6751に規定する酸価が1mg KOH/g以下さらには0.5mg KOH/g、及び/またはアルキルフェノールが1重量%以下さらには0.5重量%以下であることが好ましく、更にアルミニウム、マグネシウム、ナトリウム、アンチモンが100ppm以下であることがより好ましい。また、ヒンダードフェノール系酸化防止剤が難燃剤中に1~1000重量ppm含有すると熱安定性が飛躍的に向上する。

【0049】次いで、耐光性の観点からは、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ はアリール基でなく、アルキル基の場合でも、アルキル基は枝分かれが少ない方が好ましく、特に直鎖または枝分かれが1箇所のアルキル基が特に好ましい。同じ枝分かれが1箇所でも炭素数が5以下のアルキル基の耐光性が悪く、イソプロピル基を有するリン酸エステル単量体の耐光性は劣る。

【0050】さらに、芳香族リン酸エステルの1つの芳香環に置換する置換基の数は、1つが好ましい。1つの芳香環に複数の置換基が置換した芳香族リン酸エステル単量体の粘度は高く、その粘度は置換基数と共に上昇する。芳香族リン酸エステル単量体の粘度が高くなると、取り扱い上の問題だけでなく、高粘度のために精製が困難となり前述の不純物が残存することにより、耐光性、耐熱変色性が低下する。

【0051】最も好ましい芳香族リン酸エステル単量体の組み合わせは、ノニルフェニルジフェニルフォスフェート(NPDP)、ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート(BNPP)、トリス(ノニルフェニル)フォスフェート(TNPP)からなり、置換基 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$ の炭素数合計の数平均が12~25であり、好ましくは14~22であり、さらに好ましくは16~20であり、17~19が最も好ましい。上記の炭素数合計の数平均を満足するためには、例えばNPDPが1~80重量%好ましくは1~50重量%、さらに好ましくは1~30重量%、最も好ましくは1~10重量%であり、BNPPが1~98重量%好ましくは20~90重量%、さらに好ましくは30~80重量%、最も好ましくは40~80重量%であり、TNPPが1~98重量



%好ましくは1〜70重量%、さらに好ましくは5〜60重量%、最も好ましくは5〜50重量%の範囲にある。このような組み合わせの芳香族リン酸エステル単量体は特に難燃性、流動性、耐熱性、衝撃強さ、耐水光沢保持性、及び得られた成形体の表面硬度のバランス特性が優れている。ノニル基の置換数が異なった芳香族リン酸エステル単量体を特定量混合することにより、特異的効果が発現する。NPDPは可塑効果が高く、流動性向上剤として作用するだけでなく、難燃性向上効果が非常に高い。TNPPは耐揮発性、耐熱性付与効果が高いだけでなく、耐水光沢保持性が極めて優れている。BNPPは上記特性のバランス特性に優れているが、三者を特定量配合することにより、単独では得られないバランス特性が発現する。特に耐水光沢保持性、成形体の表面硬度の向上は、従来の知見では予想できない。

【0052】このような芳香族リン酸エステル単量体は、特開平1-95149号公報、特開平3-294284号公報等に開示された公知の方法により製造することができる。例えば、アルキルフェノールとオキシ塩化リンと触媒の無水塩化アルミニウムを加熱下に反応する

方法、または亜リン酸トリエステルを酸素で酸化して、対応する芳香族リン酸エステルに転換する方法がある。

【0053】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物中に、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、芳香族リン酸エステルを1〜50重量部含有することが好ましく、更に好ましくは、1〜20重量部であり、最も好ましくは、3〜8重量部である。

【0054】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物は、必要に応じて、ポリオルガノシロキサン(D成分)を配合することができ、これによりゴム変性スチレン系樹脂が配向緩和する。高せん断力で成形を行なう場合、得られた成形体に配向が残留し、火種の滴下を阻害する。そこで、特定の動粘度を有するポリオルガノシロキサンを配合することにより分子鎖のスベリ性が発現するために配向が抑制され、その結果、樹脂組成物成形体の易滴下性を促進する。上記ポリオルガノシロキサンの動粘度(25℃)は30〜20000CSが好ましく、40〜1000CSが更に好ましく、最も好ましくは50〜100CSである。動粘度が、30CS未満では揮発性が高く成形時に金型汚染を起こし、一方、20000CSを越えるとスチレン系樹脂の配向緩和性が劣る。

【0055】ここでD成分としては、特にポリジメチルシロキサン、いわゆるシリコンオイルが好ましい。

【0056】ポリオルガノシロキサンの量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.01〜10重量部、更に好ましくは、0.1〜5重量部、最も好ましくは、0.3〜3重量部である。

【0057】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物は、必要に応じて、上記難燃剤以外の難燃剤(E成分)として、C成分以外の有機リン化合物、赤リン、無機系

リン酸塩、無機系難燃剤等を配合することができる。

【0058】E成分の量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは1〜40重量部、更に好ましくは、1〜20重量部、最も好ましくは、5〜10重量部である。

【0059】E成分としての有機リン化合物は、例えば、ホスフィン、ホスフィンオキシド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスフィン酸塩、亜リン酸エステル等である。より具体的には、メチルネオペンチルフォスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジフォスファイト、メチルネオペンチルフォスフォネート、ジネオペンチルハイポフォスファイト、フェニルピロカテコールフォスファイト等である。

【0060】E成分としての赤リンは、一般の赤リンの他に、その表面をあらかじめ、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンよりえらばれる金属水酸化物の被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物及び熱硬化性樹脂よりなる被膜で被覆処理されたもの、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化亜鉛、水酸化チタンより選ばれる金属水酸化物の被膜の上に熱硬化性樹脂の被膜で二重に被覆処理されたものなどである。

【0061】E成分としての無機系リン酸塩は、ポリリン酸アンモニウムが代表的である。

【0062】E成分としての無機系難燃剤としては、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト、水酸化カルシウム、水酸化バリウム、塩基性炭酸マグネシウム、水酸化ジルコニウム、酸化スズの水和物等の無機金属化合物の水和物、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、炭酸亜鉛、炭酸マグネシウム、ムーカルシウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等が挙げられる。これらは、1種でも2種以上を併用してもよい。この中で特に、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウム、ハイドロタルサイトからなる群から選ばれたものが難燃効果が良く、経済的にも有利である。

【0063】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物は、必要に応じて、トリアジン骨格含有化合物、ノボラック樹脂、含金属化合物、シリコン樹脂、含ビニル基シリコンオイル、シリカ、アラミド繊維、フッ素系樹脂、ポリアクリロニトリル繊維から選ばれる一種以上の難燃助剤(F成分)を配合することができる。

【0064】F成分の量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.001〜40重量部、更に好ましくは、1〜20重量部、最も好ましくは、5〜10重量部である。

【0065】F成分としてのトリアジン骨格含有化合物は、リン系難燃剤の難燃助剤として一層の難燃性を向上させるための成分である。その具体例としては、メラミ

10

20

30

40

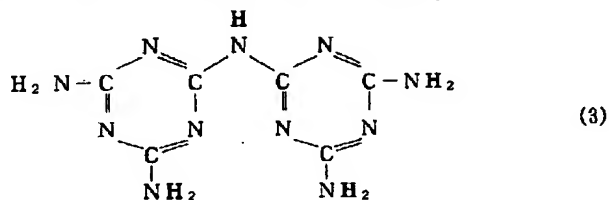
50

ン、メラム（下記式(3)）、メレム（下記式(4)）、メロン（600°C以上でメレム3分子から3分子の脱アンモニアによる生成物）、メラミンシアヌレート（下記式(5)）、リン酸メラミン（下記式(6)）、サクシノグアニミン（下記式(7)）、アジボグアニミン、メチルグルタ \*

\* ログアニミン、メラミン樹脂（下記式(8)）、BTレジン（下記式(9)）等を挙げることができるが、耐揮発性の観点から特にメラミンシアヌレートが好ましい。

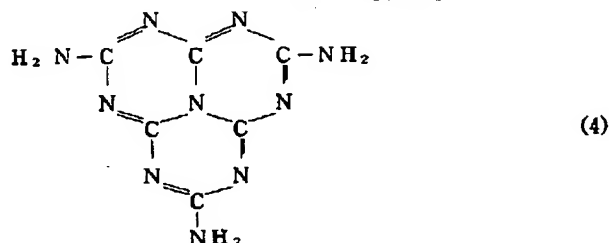
【0066】

【化5】



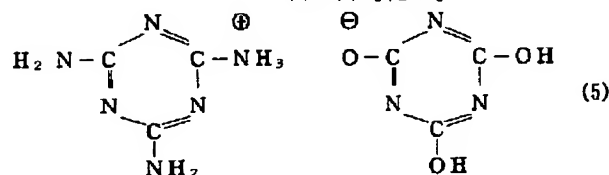
【0067】

※ ※ 【化6】



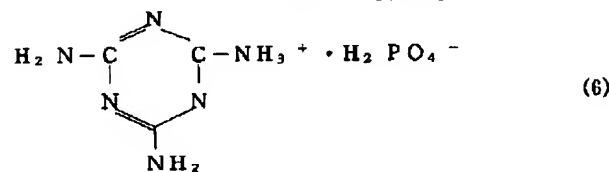
【0068】

★ ★ 【化7】



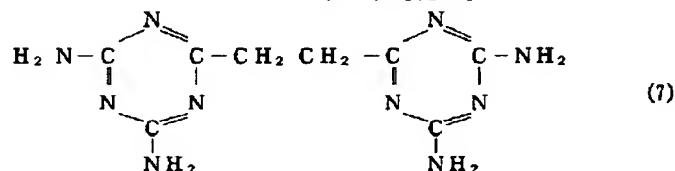
【0069】

☆ ☆ 【化8】



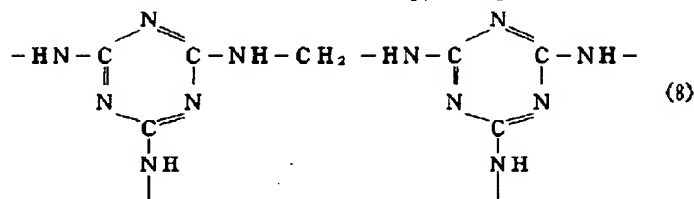
【0070】

◆ ◆ 【化9】



【0071】

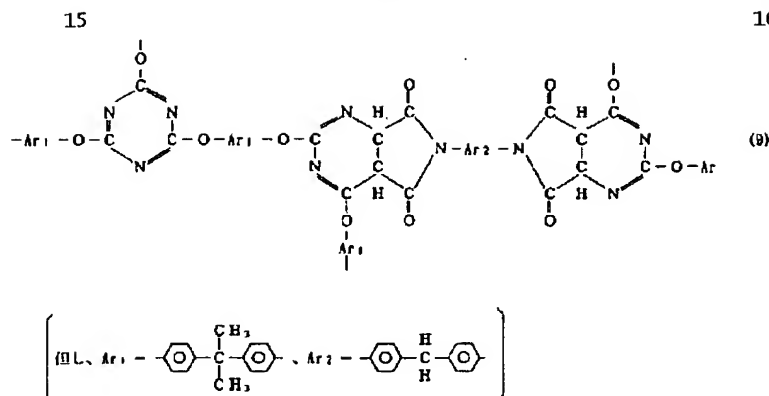
\* \* 【化10】



【0072】

【化11】





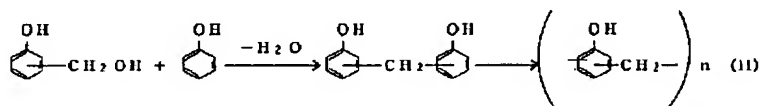
【0073】F成分としてのノボラック樹脂は、難燃助剤であり、かつヒドロキシル基含有芳香族リン酸エステルと併用する場合には、流動性と耐熱性の向上剤でもある。そして、その樹脂は、フェノール類とアルデヒド類を硫酸または塩酸のような酸触媒の存在下で縮合して得られる熱可塑性樹脂であり、その製造方法は、「高分子\*

\*実験学5「重縮合と重付加」p. 437~455（共立出版（株））」に記載されている。

【0074】ノボラック樹脂製造の一例を下記式(10)および(11)に示す。

【0075】

【化12】



【0076】上記フェノール類は、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,5-ジメチル、3,5-ジメチル、2,3,5-トリメチル、3,4,5-トリメチル、p-t-ブチル、p-n-オクチル、p-ステアシル、p-フェニル、p-(2-フェニルエチル)、o-イソプロピル、p-イソプロピル、m-イソプロピル、p-メトキシ、及びp-フェノキシフェノール、ピロカテコール、レゾルシノール、ヒドロキノ、サリチルアルデヒド、サルチル酸、p-ヒドロキシ安息香酸、メチル p-ヒドロキシベンゾエート、p-シアノー、及びo-シアノフェノール、p-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、p-ヒドロキシベンゼンスルホンアミド、シクロヘキシルp-ヒドロキシベンゼンスルホネート、4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィン酸、メチル 4-ヒドロキシフェニルフェニルホスフィネート、4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、エチル 4-ヒドロキシフェニルホスホン酸、ジフェニル 4-ヒドロキシフェニルホスホン酸等である。

【0077】上記アルデヒド類は、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、n-プロパナル、n-ブタナル、イソプロパナル、イソブチルアルデヒド、3-メチル-n-ブタナル、ベンズアルデヒド、p-トリルアルデヒド、2-フェニルアセトアルデヒド等である。

【0078】F成分としての含金属化合物は、金属酸化物及び/または金属粉である。上記金属酸化物は、酸化

アルミニウム、酸化鉄、酸化チタン、酸化マンガン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、酸化亜鉛、酸化モリブデン、酸化コバルト、酸化ビスマス、酸化クロム、酸化スズ、酸化アンチモン、酸化ニッケル、酸化銅、酸化タングステン等の単体または、それらの複合体（合金）であり、上記金属粉は、アルミニウム、鉄、チタン、マンガン、亜鉛、モリブデン、コバルト、ビスマス、クロム、ニッケル、銅、タングステン、スズ、アンチモン等の単体または、それらの複合体である。

【0079】F成分としてのシリコーン樹脂は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}_2$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}$ 、 $\text{R}_3\text{SiO}_{1/2}$ の構造単位を組み合わせることができる三次元網状構造を有するシリコーン樹脂である。ここで、Rはメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、あるいは、フェニル基、ベンジル基等の芳香族基、または上記置換基にビニル基を含有した置換基を示す。ここで、特にビニル基を含有したシリコーン樹脂が好ましい。

【0080】このようなシリコーン樹脂は、上記の構造単位に対応するオルガノハロシランを共加水分解して重合することにより得られる。

【0081】F成分としての含ビニル基シリコーンオイルは、下記式(12)に示される化学結合単位からなるポリジオルガノシロキサンである。

【0082】

【化13】

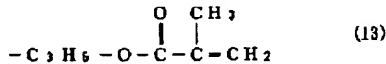
17



【0083】上式中のRは、C1～8のアルキル基、C6～13のアリール基、下記式(13)および(14)で示される含ビニル基から選ばれる一種または二種以上の置換基であり、ここで、特に分子中ビニル基を含有する。

【0084】

【化14】



【0085】

【化15】



【0086】前記含ビニル基シリコンオイルの粘度は、600～1000000センチポイズ(25℃)が好ましく、さらに好ましくは90000～150000センチポイズ(25℃)である。

【0087】F成分としてのシリカは、無定形の二酸化ケイ素であり、特にシリカ表面に炭化水素系化合物系のシランカップリング剤で処理した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましく、更にはビニル基を含有した炭化水素系化合物被覆シリカが好ましい。

【0088】上記シランカップリング剤は、p-スチリルトリメトキシシラン、ビニルトリクロルシラン、ビニルトリス(βメトキシエトキシ)シラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン等のビニル基含有シラン、β-(3,4エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、γ-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン等のエポキシシラン、及びN-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-β(アミノエチル)γ-アミノプロピルメチルジメトキシシラン、γ-アミノプロピルトリエトキシシラン、N-フェニルγ-アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミノシランである。ここで、特に熱可塑性樹脂と構造が類似した単位を有するシランカップリング剤が好ましく、例えば、スチレン系樹脂に対しては、p-スチリルトリメトキシシランが好適である。

【0089】シリカ表面へのシランカップリング剤の処理は、湿式法と乾式法に大別される。湿式法は、シリカをシランカップリング剤溶液中で処理し、その後乾燥させる方法であり、乾式法は、ヘンシェルミキサーのような高速攪はん可能な機器の中にシリカを仕込み、攪はんしながらシランカップリング剤液をゆっくり滴下し、その後熱処理する方法である。

【0090】F成分としてのアラミド繊維は、平均直径が1～500μmで平均繊維長が0.1～10mmであ

18

ることが好ましく、イソフタルアミド、またはポリパラフェニレンテレフタルアミドをアミド系極性溶媒または硫酸に溶解し、湿式または乾式法で溶液紡糸することにより製造することができる。

【0091】F成分としてのフッ素系樹脂は、難燃助剤であり、樹脂中にフッ素原子を含有する樹脂である。その具体例として、ポリモノフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体等を挙げることができる。また、耐ドリップ性を損わない程度に必要な応じて上記含フッ素モノマーと共重合可能なモノマーとを併用してもよい。

【0092】F成分としてのポリアクリロニトリル繊維は、平均直径が1～500μmで平均繊維長が0.1～10mmであることが好ましく、ジメチルホルムアミド等の溶媒に重合体を溶解し、400℃の空気流中に乾式紡糸する乾式紡糸、または硝酸等の溶媒に重合体を溶解し水中に湿式紡糸する湿式紡糸法により製造される。

【0093】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物は、必要に応じて、芳香族ビニル単位とアクリル酸エステル単位からなる共重合樹脂、脂肪族炭化水素、高級脂肪酸、高級脂肪酸エステル、高級脂肪酸アミド、高級脂肪族アルコール、または金属石鹸から選ばれる一種または二種以上の流動性向上剤(G成分)を配合することができる。

【0094】G成分の量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.1～20重量部、更に好ましくは、0.5～10重量部、最も好ましくは、1～5重量部である。

【0095】G成分としての共重合樹脂の芳香族ビニル単位は、例えば、スチレン、α-メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-プロモスチレン、2,4,5-トリプロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単体を共重合してもよい。そして、アクリル酸エステル単位は、アクリル酸メチル、アクリル酸ブチル等の炭素数が1～8のアルキル基からなるアクリル酸エステルである。

【0096】ここで、共重合樹脂中のアクリル酸エステル単位の含量は、3～40重量%が好ましく、更には、5～20重量%が好適である。また、上記共重合樹脂の分子量の指標である溶液粘度(樹脂10重量%のMEK溶液、測定温度25℃)が、2～10cP(センチポアズ)であることが好ましい。溶液粘度が2cP未満では、衝撃強度が低下し、一方、10cPを越えると流動性の向上効果が低下する。

【0097】G成分としての脂肪族炭化水素系加工助剤は、流動パラフィン、天然パラフィン、マイクロワックス、ポリオレフィンワックス、合成パラフィン、及びこ

これらの部分酸化物、あるいはフッ化物、塩化物等である。

【0098】G成分として的高级脂肪酸は、カブロン酸、ヘキサデカン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、フェニルステアリン酸、フェロン酸等の飽和脂肪酸、及びリシノール酸、リシンペライジン酸、9-オキシ12オクタデセン酸等の不飽和脂肪酸等である。

【0099】G成分として的高级脂肪酸エステルは、フェニルステアリン酸メチル、フェニルステアリン酸ブチル等の脂肪酸の1価アルコールエステル、及びフタル酸ジフェニルステアリンのフタル酸ジエステル等の多塩基酸の1価アルコールエステルであり、さらに、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンセスキオレート、ソルビタントリオレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート等のソルビタンエステル、ステアリン酸モノグリセリド、オレイン酸モノグリセリド、カプリン酸モノグリセリド、ベヘニン酸モノグリセリド等のグリセリン単量体の脂肪酸エステル、ポリグリセリンステアリン酸エステル、ポリグリセリンオレイン酸エステル、ポリグリセリンラウリン酸エステル等のポリグリセリンの脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンモノラウレート、ポリオキシエチレンモノステアレート、ポリオキシエチレンモノオレート等のポリアルキレンエーテルユニットを有する脂肪酸エステル、及びネオペンチルポリオールジステアリン酸エステル等のネオペンチルポリオール脂肪酸エステル等である。

【0100】G成分として的高级脂肪酸アミドは、フェニルステアリン酸アミド、メチロールステアリン酸アミド、メチロールベヘン酸アミド等の飽和脂肪酸のモノアミド、ヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、ラウリン酸ジエタノールアミド、及びヤシ油脂肪酸ジエタノールアミド、オレイン酸ジエタノールアミド等のN、N'-2置換モノアミド等であり、さらに、メチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド、ヘキサメチレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の飽和脂肪酸ビスアミド、及びm-キシリレンビス(12-ヒドロキシフェニル)ステアリン酸アミド等の芳香族系ビスアミドである。

【0101】G成分として的高级脂肪酸アルコールは、ステアリンアルコールやセチルアルコール等の1価のアルコール、ソルビトールやマンニトール等の多価アルコール、及びポリオキシエチレンドデシルアミン、ポリオキシエチレンボクタデシルアミン等であり、さらに、ポリオキシエチレンアリル化エーテル等のポリアルキレン

エーテルユニットを有するアリル化エーテル、及びポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレントリドデシルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンステアリンエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエピクロルヒドリンエーテル、ポリオキシエチレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンエチレングリコール、ポリオキシプロピレンビスフェノールAエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコールエーテル等のポリアルキレンエーテルユニットを有する2価アルコールである。

【0102】G成分としての金属石鹸は、上記ステアリン酸等の高級脂肪酸の、バリウムやカルシウムや亜鉛やアルミニウムやマグネシウム等の金属塩である。

【0103】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物は、必要に応じて、熱可塑性エラストマー(H成分)を配合することができ、例えば、ポリスチレン系、ポリオレフィン系、ポリエステル系、ポリウレタン系、1,2-ポリブタジエン系、ポリ塩化ビニル系等であり、特にポリスチレン系熱可塑性エラストマーが好ましい。

【0104】H成分の量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.5~20重量部、更に好ましくは、1~10重量部、最も好ましくは、2~5重量部である。

【0105】上記ポリスチレン系熱可塑性エラストマーは、芳香族ビニル単位と共役ジエン単位からなるブロック共重合体、または上記共役ジエン単位部分が部分的に水素添加されたブロック共重合体である。

【0106】上記ブロック共重合体を構成する芳香族ビニル単量体は、例えば、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、パラメチルスチレン、p-クロロスチレン、p-ブロモスチレン、2,4,5-トリブロモスチレン等であり、スチレンが最も好ましいが、スチレンを主体に上記他の芳香族ビニル単量体を共重合してもよい。

【0107】また、上記ブロック共重合体を構成する共役ジエン単量体は、1,3-ブタジエン、イソブレン等を挙げることができる。

【0108】そして、ブロック共重合体のブロック構造は、芳香族ビニル単位からなる重合体ブロックをSで表示し、共役ジエン及び/またはその部分的に水素添加された単位からなる重合体ブロックをBで表示する場合、SB、S(BS)<sub>n</sub>、(但し、nは1~3の整数)、S(BSB)<sub>n</sub>、(但し、nは1~2の整数)のリニアブロック共重合体や、(SB)<sub>n</sub>X(但し、nは3~6の整数。Xは四塩化ケイ素、四塩化スズ、ポリエポキシ化合物等のカップリング剤残基。)で表示される、B部分を結合中心とする星状(スター)ブロック共重合体で

10

20

30

40

50

あることが好ましい。なかでもSBの2型、SBSの3型、SBSBの4型のリニアブロック共重合体が好ましい。

【0109】本発明の滴下型スチレン系樹脂組成物は、耐光性が要求される場合には、必要に応じて、紫外線吸収剤、ヒンダードアミン系光安定剤、酸化防止剤、ハロゲン捕捉剤、遮光剤、金属不活性剤、または消光剤から選ばれる一種または二種以上の耐光性改良剤（I成分）を配合することができる。

【0110】I成分の量は、ゴム変性スチレン系樹脂100重量部に対して、好ましくは0.05～20重量部、更に好ましくは、0.1～10重量部、最も好ましくは、1～5重量部である。

【0111】I成分としての紫外線吸収剤は、光エネルギーを吸収して、分子内プロトン移動することによりケトン型分子となったり（ベンゾフェノン、ベンゾトリアゾール系）、またはcis-trans異性化することにより（シアノアクリレート系）、熱エネルギーとして放出、無害化するための成分である。その具体例は、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、5, 5'-メチレンビス（2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン）等の2-ヒドロキシベンゾフェノン類、2-（2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-5'-tert-オクチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3'-tert-5'-メチルフェニル）-5-クロロベンゾトリアゾール、2-（2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル）ベンゾトリアゾール、2, 2'-メチレンビス（4-tert-オクチル-6-ベンゾトリアゾール）フェノール等の2-（2'-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール類、フェニルサリシレート、レゾルシノールモノベンゾエート、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニル-3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシベンゾエート、ヘキサデシル-3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンゾエート等のベンゾエート類、2-エチル-2'-エトキシオキサニリド、2-エトキシ-4'-ドデシルオキサニリド等の置換オキサニリド類、及びエチル- $\alpha$ -シアノ- $\beta$ ,  $\beta$ -ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-（p-メトキシフェニル）アクリレート等のシアノアクリレート類である。

【0112】I成分としてのヒンダードアミン系光安定剤は、光エネルギーにより生成したヒドロパーオキシドを分解し、安定なN-O・ラジカルやN-OR、N-OHを生じ、安定化させるための成分である。その具

体例は、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルステアレート、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルステアレート、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルベンゾエート、ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルセバケート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）セバケート、テトラキス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジル）1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、テトラキス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）ジ（トリデシル）-1, 2, 3, 4-ブタンテトラカルボキシレート、ビス（1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジル）-2-ブチル-2-（3', 5'-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル）マロネート、1-（2-ヒドロキシエチル）-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジノール/コハク酸ジエチル重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ）ヘキサン/ジプロモエタン重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ）ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-tert-オクチルアミノ-s-トリアジン重縮合物、1, 6-ビス（2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルアミノ）ヘキサン/2, 4-ジクロロ-6-モルホリノ-s-トリアジン重縮合物等である。

【0113】I成分としての酸化防止剤は、熱成形時または光暴露により生成したヒドロパーオキシラジカル等の過酸化物質ラジカルを安定化したり、生成したヒドロパーオキシド等の過酸化物を分解するための成分である。その例は、ヒンダードフェノール系酸化防止剤や過酸化物質分解剤である。前者は、ラジカル連鎖禁止剤として、後者は、系中に生成した過酸化物をさらに安定なアルコール類に分解して自動酸化を防止する。

【0114】前記酸化防止剤としてのヒンダードフェノール系酸化防止剤の具体例は、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、スタイレネイテッドフェノール、n-オクタデシル-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート、2, 2'-メチレンビス（4-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、2-tert-ブチル-6-（3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル）-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-（2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-tert-ペンチルフェニル）エチル]-4, 6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、4, 4'-ブチリデンビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、4, 4'-チオビス（3-メチル-6-tert-ブチルフェノール）、アルキレイテッドビスフェノール、テトラキス[メチレン-3-（3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）プロピオネート]メタン、3, 9-

ビス〔2-〔3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)-プロピオニロキシ〕-1, 1-ジメチルエチル〕-2, 4, 8, 10-テトラオキシスピロ〔5・5〕ウンデカン等である。

【0115】また、前記酸化防止剤としての過酸化物分解剤の具体例は、トリスノニルフェニルホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(2, 4-ジ-*t*-ブチルフェニル)ホスファイト等の有機リン系過酸化物分解剤またはジラウリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジミリスチル-3, 3'-チオジプロピオネート、ジステアリル-3, 3'-チオジプロピオネート、ペンタエリスリチルテトラキス(3-ラウリルチオプロピオネート)、ジトリデシル-3, 3'-チオジプロピオネート、2-メルカプトベンズイミダゾール等の有機イオウ系過酸化物分解剤である。

【0116】I成分としてのハロゲン捕捉剤は、熱成形時または光露時に生成する遊離ハロゲンを捕捉するための成分である。その具体例は、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛等の塩基性金属塩、ハイドロタルサイト、ゼオライト、酸化マグネシウム、有機錫化合物、または有機エポキシ化合物である。

【0117】上記ハロゲン捕捉剤としてのハイドロタルサイトは、マグネシウム、カルシウム、亜鉛、アルミニウム、ビスマス等の含水塩基性炭酸塩や無水塩基性炭酸塩で、天然物および合成品が含まれる。天然物としては、 $Mg_3Al_2(OH)_4CO_3 \cdot 4H_2O$ の構造のものが挙げられる。また、合成品としては、 $Mg_{0.7}Al_{0.3}(OH)_2(CO_3)_{0.15} \cdot 0.54H_2O$ 、 $Mg_{4.2}Al_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ 、 $Mg_{4.2}Al_2(OH)_{12}CO_3$ 、 $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Ca_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 、 $Mg_{1.4}Bi_2(OH)_{2.8} \cdot 4.2H_2O$ 等が挙げられる。

【0118】前記ゼオライトとしては、 $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot H_2O$ で示されるA型ゼオライト、または周期律表第II族及び第IV族の金属から選ばれた少なくとも一種の金属を含む金属により置換されたゼオライトを挙げることができる。そして、その置換金属としては、Mg、Ca、Zn、Sr、Ba、Zr、Sn等であり、特にCa、Zn、Baが好ましい。

【0119】前記ハロゲン捕捉剤としての有機エポキシ化合物は、エポキシ化大豆油、トリス(エポキシプロピル)イソシアヌレート、ヒドロキノンジグリシジルエーテル、テレフタル酸ジグリシジルエステル、4, 4'-スルホビスフェノール・ポリグリシジルエーテル、N-グリシジルフタルイミド、または水添ビスフェノールAグリシジルエーテル、3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシルスピロ〔5, 5〕-3, 4-エポキシ)シクロヘキサン-*m*-ジオキサン、ビス(3, 4-エポキシシクロヘキシルメ

チル)アジベート、ビニルシクロヘキセンジオキサイド、4-ビニルエポキシシクロヘキサン、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジベート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシル-3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、メチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサン)、ジシクロペンタジエンエポキサイド、エチレングリコールのジ(3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル)エーテル、エチレンビス(3, 4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート)、エポキシヘキサヒドロフタル酸ジエチルヘキシル等の脂環式エポキシ化合物等である。

【0120】I成分としての遮光剤は、光が高分子内部に達するのを防止するための成分である。その具体例としては、ルチル型酸化チタン( $TiO_2$ )、酸化亜鉛( $ZnO$ )、酸化クロム( $Cr_2O_3$ )、酸化セリウム( $CeO_2$ )等を挙げることができる。

【0121】I成分としての金属不活性剤は、キレート化合物を形成して樹脂中の重金属イオンをキレート化合物中で不活性化するための成分である。その具体例としては、アシッドアミン誘導体、ベンゾトリアゾール、及びその誘導体等を挙げることができる。

【0122】I成分としての消光剤は、高分子中の光励起したヒドロパーオキサイドやカルボニル基等の官能基をエネルギー移動によって失活させるための成分であって、有機ニッケル等が知られている。

【0123】本発明のスチレン系樹脂の低揮発性難燃剤を含有する樹脂組成物の製造方法としては、ゴム変性スチレン系樹脂と他の熱可塑性樹脂をまず溶融し、次いで、本発明の難燃剤を添加し、同一押出機で溶融混練する方法、またはゴム変性スチレン系樹脂、他の熱可塑性樹脂、または必要に応じて本発明の難燃剤を配合したマスターバッチを製造した後、上記マスターバッチと、残りのゴム変性スチレン系樹脂または残りの本発明の難燃剤もしくは他の難燃剤を混練する方法がある。ここで特に、熱可塑性樹脂としてポリフェニレンエーテルを用いる場合の方法としては以下の方法が好ましい。

【0124】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物において、ポリフェニレンエーテルを必須成分として含有する樹脂組成物の製造方法の一つは、ゴム変性スチレン系樹脂を二分割し、まず50重量%以上含有する、ゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルを有する樹脂成分を調整し、二軸押出機の前段で250～350℃で溶融し、次いで、二軸押出機の後段でゴム変性スチレン系樹脂の溶融しない残りの成分と請求項1～12のいずれかの難燃剤を200～300℃で溶融押出することを特徴とする樹脂組成物の製造方法である。

【0125】まず、二軸押出機の前段で溶融するゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルを有する樹

脂成分がポリフェニレンエーテルを50重量%以上含有していることが重要である。ポリフェニレンエーテルが50重量%未満では、せん断力がかからないためにポリフェニレンエーテルの未溶融物が生成する。

【0126】次に、樹脂成分と難燃剤を分離することが好ましい。難燃剤の存在下で樹脂成分を溶融すると、両者の粘度差が大きいため未溶融物が生成する。具体的には、ポリフェニレンエーテルを50重量%以上含有しているゴム変性スチレン系樹脂とポリフェニレンエーテルを有する樹脂成分を250～350℃で溶融し、引き

続き残りの樹脂成分と本発明の難燃剤を200～300℃で溶融する。

【0127】ポリフェニレンエーテルを含有する樹脂成分を250℃未満で溶融すると、ポリフェニレンエーテルの未溶融物が生成し、一方、350℃を越えるとスチレン系樹脂の分解が始まる。そして、本発明の難燃剤を200℃未満で溶融すると、樹脂成分と難燃剤との相溶性が低下するために、難燃剤が相分離し、安定押出しが困難になる。一方、難燃剤の溶融温度が300℃を越えると、難燃剤が揮発したり、分解することがあり好ましくない。

【0128】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物の製造方法において、二軸押出機として、シリンダー内径(D)に対するスクリュー長さ(L)の割合(L/D)が20～50であり、上記二軸押出機の先端部からの距離を異にするメインフィード開口部とサイドフィード開口部の2箇所以上の供給用開口部を有し、複数の上記供給用開口部の間及び上記先端部と上記先端部から近い距離の供給用開口部との間にニーディング部分を有し、上記ニーディング部分の長さが、それぞれ3D～1

0Dであることが好ましい。

【0129】ここでまず第一に、上記L/Dは20～50であることが好ましい。L/Dが20未満では溶融混練状態が悪く、ポリフェニレンエーテルの未溶融物が発生し、一方、L/Dが50を越えると、樹脂組成物の押出機内での滞留時間が長くなり、樹脂が劣化することがある。

【0130】第二に、二軸押出機の先端部からの距離を異にする2以上の供給用開口部を有することが好ましい。供給用開口部が1箇所では、溶融粘度の高いポリフェニレンエーテルと溶融粘度の低い本発明の難燃剤とが相分離を起こす。そのために、2以上の供給用開口部を設けて、メインフィード開口部で樹脂成分を溶融した後、本発明の難燃剤をサイドフィード開口部からフィードすることが好ましい。

【0131】第三に、メインフィード開口部とサイドフィード開口部との間、及び押出機先端部とサイドフィード開口部との間にニーディング部分を有し、そのニーディング部分の長さはそれぞれ3D～10Dであることが好ましい。ニーディング部分の長さが3D未満では、溶

融混練状態が悪く、ベントアップしたり、ポリフェニレンエーテル等の未溶融物が発生し、一方、10Dを越えると、樹脂組成物の押出機内での滞留時間が長くなり、樹脂が劣化する。また、サイドフィード開口部が複数箇所所有する場合は、メインフィード開口部～サイドフィード開口部間、異なったサイドフィード開口部間、先端部～サイドフィード開口部間においても、上記ニーディング部分の要件を満たす必要がある。

【0132】第四に、上記二軸押出機のニーディング部分とは、混練・混合性の向上のための部分であり、

(1) 特殊なミキシングエレメントを有するフルフライトスクリュー部分、(2) 逆ねじ部分、及び(3) ニーディングディスクあるいはニーディングブロックと呼ばれるミキシング部分の少なくともいずれか一つの部分からなる。

【0133】上記(1) 特殊なミキシングエレメントを有するフルフライトスクリュー部分は、ダルメージスクリュー、フルーテッドミキシングスクリュー、ユニメルトスクリュー、スパイラルバリヤスクリュー、ピンスクリュー、バイナップルミキサー、キャピティトランスファミキサー等のミキシングエレメントである。

【0134】前記(2) 逆ねじ部分は、樹脂の流れを抑え背圧を発生させる機能を有し、大きな混練能力を持つ部分である。

【0135】前記(3) ニーディングディスクあるいはニーディングブロックと呼ばれるミキシング部分は、長円形の板であるディスクを少しづつ傾けて組み合わせる。90°づつ傾けて組み合わせたものは、推進力はないが、良好な混練能力を持つ。30°づつ順ねじ側に傾けて組み合わせたものは、推進力はあるが、混練能力は小さい。その他に、ディスクには厚薄があり、厚いものは推進力が小さく、混合能力も小さいが、混練またはせん断能力は良好である。一方、薄いものは推進力が大きく、混合能力も大きい、混練能力は劣る。

【0136】ニーディングディスクの形状については、三角むすび型の3条ディスク、2条ディスクがある。3条ディスクは、浅溝なのでせん断力も過大になるが、噛み合い部での分・合流の機会が多いので分配混合性が優れている。2条ディスクは、2条ディスクに比較してせん断力が小さい。

【0137】ニーディングディスクは、ディスクの形状、角度、枚数、厚み等により混合・混練を制御することができる。

【0138】第五に、上記二軸押出機は、二軸同方向回転押出機でも、二軸異方向回転押出機でもよい。また、スクリューの噛み合わせについては、非噛み合わせ型、部分噛み合わせ型、完全噛み合わせ型があり、いずれの型でもよい。低いせん断力をかけて低温で均一な樹脂を得る場合には、異方向回転・部分噛み合わせ型スクリューが好ましい。やや大きい混練を要する場合には、同方

向回転・完全噛み合わせ型スクリーが好ましい。さらに大きい混練を要する場合には、同方向回転・完全噛み合わせ型スクリーが好ましい。

【0139】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物の最も好ましい製造方法は、ポリフェニレンエーテルと芳香族リン酸エステルからなる樹脂成分のマスターバッチまたは、上記樹脂成分を必須成分とし、ゴム非変性スチレン系樹脂及び／またはゴム変性スチレン系樹脂を含有する樹脂組成物のマスターバッチを製造し、次いで上記マスターバッチに、最終樹脂組成物の残りの成分を加え、溶融押出しする樹脂組成物の製造方法において、上記マスターバッチのガラス転移温度（ $T_g$ ）が70～100℃であることを特徴とする樹脂組成物の製造方法である。

【0140】ここで、上記マスターバッチを製造することが好ましく、もし上記マスターバッチを製造することなしに、上記全成分を同時に溶融押出しする場合、または複数ゾーンからなる押出機でまずポリフェニレンエーテル、芳香族リン酸エステル、及びゴム変性スチレン系樹脂からなる樹脂組成物、またはポリフェニレンエーテルまたは芳香族リン酸エステルからなる樹脂組成物を溶融し、次いで残りのゴム変性スチレン系樹脂または芳香族リン酸エステルを溶融押出しする場合でも、溶融粘度の高いポリフェニレンエーテルの未溶融物が発生したり、相分離しやすい芳香族リン酸エステルが押出機から吹き出し押出し安定性を低下させる場合がある。そこで、溶融粘度の高いポリフェニレンエーテルと溶融粘度の低い芳香族リン酸エステルと必要に応じてゴム変性スチレン系樹脂をまずマスターバッチ化することにより上記問題点が解決される。

【0141】次いで、上記マスターバッチのガラス転移温度（ $T_g$ ）が70～100℃であることが好ましい。 $T_g$ が100℃を越えると、溶融粘度の低いゴム変性スチレン系樹脂と芳香族リン酸エステルの存在下ではマスターバッチが十分に溶融することができないために、ポリフェニレンエーテルの未溶融物が生成したり、衝撃強度が低下する。特に衝撃強度が混練条件に依存する。一方、 $T_g$ が70℃未満では、マスターバッチを押出機にフィードする際に、ホッパーで詰まったり、押出し性が低下する。このように特定の、上記マスターバッチを製造することにより、引き続き溶融押出しにおいて難燃剤の相分離を抑制し吐出量を上げて、押出し安定性を保持し、高い生産性と、衝撃強度、耐熱性、成形加工流動性及び外観の向上を可能にする。

【0142】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂組成物の好ましい組成の一例としては次のものを挙げることができる。ゴム変性スチレン系樹脂30～70重量部とゴム非変性スチレン系樹脂70～30重量部からなる、ゴム変性スチレン系樹脂（A成分）100重量部に対して、ポリフェニレンエーテル（B成分）3～8重量部、

NPDP、BNPP、TNPPからなるアルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体（C成分）3～8重量部、ポリジメチルシロキサン（D成分）0.1～2重量部。

【0143】上記組成の場合には、難燃性、特に滴下型難燃性、連続成形性、成形加工性（流動性）、耐衝撃性、耐熱性、成形体の表面硬度及び耐水光沢保持性のバランス特性が優れている。

【0144】本発明のスチレン系樹脂の低揮発性難燃剤を用いて得られる樹脂組成物は、上記各成分を市販の単軸押出機あるいは、二軸押出機などで例えば溶融混練することにより得られるが、その際にヒンダードフェノール等の酸化防止剤、ベンゾトリアゾールやヒンダードアミン等の紫外線吸収剤、錫系熱安定剤、その他の無機系やハロゲン系難燃剤、ステアリン酸やステアリン酸亜鉛等の滑剤、充填剤、ガラス繊維等の補強剤、染料や顔料等の着色剤等を必要に応じて添加することができる。

【0145】このようにして得られた組成物を例えば、射出成形機または押出成形機を用いて長期間連続成形することが可能であり、そして得られた成形品は難燃性（滴下型難燃性）、耐熱性及び衝撃強度が優れている。

【0146】

【発明の実施の形態】以下、実施例および比較例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はそれにより何ら限定を受けるものではない。

【0147】尚、実施例、比較例においては、以下の測定法もしくは測定機を用いて種々の測定を行なった。

【0148】（1）ゴム変性スチレン系樹脂の樹脂部分の分析

樹脂組成物5gを100mlのメチルエチルケトンに溶解し、超遠心分離機を用いて分離する。（20000rpm、1時間）次いで、分離して得られた上澄み液をテトラヒドロフランに溶解し、GPC（ゲルパーミエーションクロマトグラフィー）〔日本国東ソー（株）製、装置本体（RI屈折率検出器付き）HLC-8020；カラム 東ソー（株）製、GMHXL 2本；移動相テトラヒドロフラン；流量 1.0ml/分；圧力 35kgf/cm<sup>2</sup>；温度INLET 35℃, OVEN 40℃, RI 35℃；サンプルループ100ml；注入サンプル量 0.08g/20ml〕でメインピークについて、重量平均分子量と、分子量4万以下の樹脂の重量分率を、面積比から求めた。ここで、GPCのメインピークのあとに続くスチレン系樹脂のオリゴマー領域のピークは除外した。また、スチレン系樹脂の残留モノマー、オリゴマーはガスクロマトグラフィーにより求めた。即ち、樹脂組成物1gを10mlのクロロホルムに溶解し、メタノール10ml添加して樹脂成分を析出させ、超遠心分離機を用いて分離する。（20000rpm、1時間）次いで、分離して得られた上澄み液をテトラヒドロフランに溶解し、ガスクロマトグラフィー〔日本国島津製作所（株）製、充填剤シリコンDCの1mカ



ラム、140℃から240℃まで12℃/分で昇温、インジェクション温度260℃で測定した。分子量4万以下の樹脂の重量は、GPC測定による上記重量とガスクロマトグラフィーによるスチレン系樹脂の残留モノマー、オリゴマー重量との和である。

【0149】(2) 芳香族リン酸エステルの組成分析  
樹脂組成物5gを100mlのメチルエチルケトンに溶解し、超遠心分離機を用いて分離する。(20000rpm、1時間) 次いで、分離して得られた上澄み液に2倍量のメタノールを添加して樹脂成分を析出させ、溶液部分と樹脂部分を超遠心分離機を用いて分離した。溶液部分については、GPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)〔日本国東ソー(株)製、装置本体(RI屈折率検出器付き) HLC-8020; カラム 東ソー(株)製、G1000HXL2本; 移動相 テトラヒドロフラン; 流量 0.8ml/分; 圧力60kgf/cm<sup>2</sup>; 温度 INLET 35℃, OVEN 40℃, RI 35℃; サンプルループ 100ml; 注入サンプル量 0.08g/20ml〕で分析し、クロマトグラム上の各成分の面積比を各成分の重量分率と仮定し、面積比からリン酸エステル及び残留する芳香族ビニル単量体並びに芳香族ビニル単量体の2量体及び3量体の組成と量を求めた。一方、上記の樹脂部分については、フーリエ変換核磁気共鳴装置(プロトン-F<sup>1</sup>H-NMR)を用いて、芳香族プロトンまたは脂肪族プロトンの積分値の比を求め、ゴム変性スチレン系樹脂及び芳香族ポリカーボネート、ポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂の量を求めた。

【0150】(3) ゴム重量平均粒子径  
ゴム変性スチレン重合体の重量平均粒子径は、超薄切片法により撮影した樹脂組成物の透過型電子顕微鏡写真中のゴム粒子(ブタジエン系重合体粒子)径を求め、次式により算出する。

$$\text{重量平均粒子径} = \sum N_i \cdot D_i^4 / \sum N_i \cdot D_i^3$$

(ここでD<sub>i</sub>は測定したブタジエン系重合体粒子の粒子径を表し、N<sub>i</sub>は、粒子径がD<sub>i</sub>である、測定したブタジエン系重合体粒子の個数を表す。)

(4) ポリフェニレンエーテルの還元粘度η<sub>sp/c</sub>  
ポリフェニレンエーテル1gにクロロホルム20mlを加え、25℃で2時間振とうし、5℃、18000rpmで30分間遠心分離する。上澄み液を取り出しメタノールで樹脂分を析出させた後、乾燥した。

【0152】このようにして得られた樹脂0.1gを、クロロホルムに溶解し、濃度0.5g/dlの溶液とし、この溶液10mlをキャノン-フェンスケ型粘度計に入れ、30℃でこの溶液落下時間T<sub>1</sub>(秒)を測定した。一方、別に同じ粘度計で純クロロホルムの落下時間\*

ポリブタジエン  
スチレン

\* T<sub>1</sub>(秒)を測定し、以下の数式により算出した。

$$【0153】\eta_{sp/c} = (T_1/T_0 - 1) / C$$

C: ポリマー濃度(g/dl)

(5) Izod 衝撃強度

ASTM-D256に準拠した方法で23℃で測定した。

【0154】(Vノッチ、1/8インチ試験片)

(6) 面衝撃強度

ASTM-D1709に類似の方法で23℃で面衝撃強度を測定した。具体的には、デュボン衝撃試験機(東洋精機製作所製)を用い、撃芯先端直径が6.4mmR、長さ5.2mmのダート(重錘200g)を、受台直径9.5mm、穴深さ4.0mmの受台上の成形体(70mm角、厚み2mmの成形体)表面に接触固定して、最高50cmの高さから、荷重を成形体に落下させて、成形体の50%が破壊する時の荷重の重量を50%破壊荷重とし、それに落下荷重を乗じて50%破壊エネルギーを算出した。この50%破壊エネルギーを面衝撃強度とした。単位はkgcmである。

20 【0155】(7) Vicat 軟化温度

ASTM-D1525に準拠した方法で測定し、耐熱性の尺度とした。

【0156】(8) メルトフローレート(MFR)

熔融流動性の指標でASTM-D1238に準拠した方法で測定した。荷重5kg、熔融温度200℃の条件で10分間あたりの押出量(g/10分)から求めた。

【0157】(9) 難燃性

UL-サブジェクト94に準拠したVB(Vertical Burning)法により評価した(1/8インチ試験片を使用)。

【0158】UL-サブジェクト94に記載の方法に関しては、例えば、米国特許第4,966,814号を参照することができる。

【0159】(10) 樹脂組成物の揮発性(熱重量天秤試験: TGA法)

日本国島津製作所製の島津熱分析装置DT-40を用いて、窒素気流下、250℃で30分間静置後の揮発量を揮発性の尺度とした。

【0160】実施例、比較例で用いる各成分は以下のものを用いた。

【0161】(イ) ゴム変性スチレン系樹脂(HIPS)

ポリブタジエン{(シス1,4結合/トランス1,4結合/ビニル1,2結合重量比=95/2/3)(日本ゼオン(株)製、商品名Nipol 122 OSL)}を、以下の混合液に溶解し、均一な溶液とした。

【0162】

10.5重量%  
74.2重量%

31	32
エチルベンゼン	15.0重量%
$\alpha$ -メチルスチレン2量体	0.27重量%
t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート	0.03重量%

次いで、上記混合液を攪拌機付の直列4段式反応機に連続的に送液して、第1段は攪拌数190rpm、126°C、第2段は50rpm、133°C、第3段は20rpm、140°C、第4段は20rpm、155°Cで重合を行った。引き続きこの固形分73%の重合液を脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ゴム変性芳香族ビニル樹脂を得た。(HIPS-1と称する)得られたゴム変性芳香族ビニル樹脂を分析した結果、ゴム含量は12.1重量%、ゴムの重量平均粒子径は1.5 $\mu$ mであり、樹脂部分の分析の結果、重量平均分子量は13.7万、数平均分子量は6.2万、分子量4万以下の樹脂の重量は15.2%、オリゴマー重量は0.2%であった。

【0163】また、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整により、樹脂部分の重量平均分子量、数平均分子量、分子量4万以下の樹脂の重量、オリゴマー重量の異なったゴム変性スチレン系樹脂を製造した。

【0164】(ロ)ゴム非変性ポリスチレン  
スチレン 80.0重量部、エチルベンゼン 20重量部、及び開始剤として、1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 0.02重量部の混合液を2.5リットル/時間の速度で、コイル型の完全混合型反応機に連続的に送液して、130°C、平均滞留時間2時間、重合体固形分濃度48%の条件で重合を行なった。引き続きこの重合液を230°Cの脱揮装置に導き、未反応単量体及び溶媒を除去し、ポリスチレンを得た。得られたポリスチレンの重量平均分子量は、19.5万、数平均分子量は8.3万、分子量4万以下の樹脂の重量は9.9%、オリゴマー重量は0.2%であった。(GPPS-1と称する)

また、重合開始剤量、重合温度、連鎖移動剤量の調整により、樹脂部分の重量平均分子量、数平均分子量、分子量4万以下の樹脂の重量、オリゴマー重量の異なったゴム非変性スチレン系樹脂を製造した。例えば、上記ポリスチレンの製造において、溶媒のエチルベンゼンを削減したり、重合温度を下げることにより、より高分子量ポリスチレンを製造し、一方、連鎖移動剤としてn-ドデシルメルカプタンを添加したり、重合温度を上げることにより、より低分子量ポリスチレンを製造した。

【0165】(ハ)ポリフェニレンエーテル(PPE)の製造

酸素吹き込み口を反応機底部に有し、内部に冷却用コイル、攪拌羽根を有するステンレス製反応機の内部を窒素で充分置換したのち、臭化第2銅54.8g、ジ-n-ブチルアミン1110g、及びトルエン20リットル、n-ブタノール16リットル、メタノール4リットルの混合溶媒に2,6-キシレノール8.75kgを溶解し

て反応機に仕込んだ。攪拌しながら反応機内部に酸素を吹き込み続け、内温を30°Cに制御しながら90分間重合を行った。重合終了後、析出したポリマーを濾別した。これにメタノール/塩酸混合液を添加し、ポリマー中の残存触媒を分解し、さらにメタノールを用いて充分洗浄した後乾燥し、粉末状のポリフェニレンエーテルを得た(PPEと称する)。還元粘度 $\eta_{sp}$ は0.41dl/gであった。

【0166】(ニ)芳香族リン酸エステル

(1)トリフェニルホスフェート(TPP)

市販の芳香族リン酸エステル単量体〔大八化学工業(株)製、商品名TPP(TPPと称する)〕を用いた。

【0167】また、置換基の炭素数の合計の平均は、0であり、リン含有量は9.5重量%である。

【0168】(2)アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体(FR-1)の製造

20 ノニルフェノール287.3重量部(モル比2.0)、塩化アルミニウム0.87重量部(モル比0.01)をフラスコに取り90°Cでオキシ塩化リン100重量部(モル比1.0)を1時間かけて滴下した。生成した中間体にフェノール61.4重量部(モル比1.0)を加え、更に反応させた。反応を完結させるために、徐々に昇温し最終的には180°Cまで温度を上げてエステル化を完了させた。次いで反応生成物を冷却し、水洗して触媒及び塩素分を除去してリン酸エステル混合物(以下FR-1と称する)を得た。この混合物をGPC(ゲルパーミエーションクロマトグラフィー 東ソー(株)製、HLC-8020 移動相テトラヒドロフランにより分析したところ、ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート(以下BNPPと称する)と、トリスノニルフェニルフォスフェート(以下TNPPと称する)と、ノニルフェニルジフェニルフォスフェート(以下NDPPと称する)と、ノニルフェノールからなり、重量比がそれぞれ77.8/11.3/8.4/2.5であった。

【0169】また、置換基の炭素数の合計の平均は17.9であり、 $(18 \times 0.778 + 27 \times 0.113 + 9 \times 0.084 = 17.9)$ リン含有量は5.5重量%である。

【0170】一方、上記芳香族リン酸エステル単量体混合物(FR-1)を蒸留、さらに液体クロマトグラフィーによる分取分別により、BNPPを得た。

【0171】(3)各種アルキル基置換芳香族リン酸エステル単量体の製造

FR-1の製造において、市販のアルキルフェノールまたは「ENCYCLOPEDIA OF CHEMICAL TECHNOLOGY」Third Editi

on VOLUME 2 「ALKYLPHENOL S」 p. 72~96 (A WILEY-INTER SCIENCE PUBLICATION John Wiley & Sons New York 1978) 記載の方法により得られた各種アルキルフェノールを用いて、オキシ塩化リンとのモル比を制御することにより各種アルキルフェノールを合成した。精製方法については、上記水洗、蒸留または液体クロマトグラフィーによる分取分別により行った。表3に各種アルキルフェノールを示す。

【0172】実施例 1~8 比較例 1~6

表1、2記載の樹脂組成物を、機械的に混合し、サイドフィード可能な二軸押出機 (Werner Pfleiderer 社製 ZSK-40mmφ) を用い、熔融押出しを行なった。即ち、PPEを用いる場合は、押出\*

\* 機の前段でPPE/GPPSを320°Cで熔融し、後段で残りの樹脂成分とBNPPをサイドフィードし、回転数295rpm、吐出量80kg/hで240°Cで熔融混練した。一方、PPEを用いない場合は、BNPP以外の成分を全量メインフィーダーにフィードし240°Cで同様に熔融混練した。

【0173】このようにして得られたペレットを射出成形機 (東芝機械 (株) 製 型式IS80A) でシリンダー温度230°C、金型温度60°Cの条件で試験片を作製し、MFR、アイゾット衝撃強さ、面衝撃強度、ビッカト軟化温度及び難燃性の評価を行なった。表1及2にその結果を示す。

【0174】

【表1】

表1

項目	実施例 1	比較例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 2	比較例 3	実施例 4
樹脂組成物	ゴム変性スチレン系樹脂 HIPS	60					
	ゴム非変性スチレン系樹脂 GPPS	40					
	スチレン系樹脂部分の重量平均分子量 分子量4万以下の樹脂重量%	15.3 13.5	26.0 13.5	25.0 13.5	10.0 13.5	8 13.5	15.3 15.0
	BNPP	7					
成形体評価	難燃性 UL94判定	V-2	HB*	V-2	V-2	V-2	V-2
	MFR g/10分	14.6	10.2	13.0	19.2	20.4	15.1
	アイゾット衝撃強さ kg cm/cm	6.9	7.5	7.2	6.3	3.3	4.3
	面衝撃強さ kg cm	28	33	31	23	7	8
	ビッカト軟化温度 °C	93	93	93	93	92	92

V-2 : UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

\* HB : UL-94に準拠した難燃性評価法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも属さないランクを示す。

【0175】

※ ※ 【表2】

表2

項目	実施例 5	比較例 4	実施例 6	実施例 7	比較例 5	比較例 6	実施例 8
樹脂組成物	ゴム変性スチレン系樹脂 HIPS	60					
	ゴム非変性スチレン系樹脂 GPPS	40					
	スチレン系樹脂部分の重量平均分子量 分子量4万以下の樹脂重量%	15.3 13.5	26.0 13.5	25.0 13.5	10.0 13.5	8 13.5	15.3 15.0
	ポリフェニレンエーテル	7					
成形体評価	BNPP	7					
	難燃性 UL94判定	V-2	HB*	V-2	V-2	V-2	V-2
	MFR g/10分	8.5	4.1	6.9	13.1	14.3	9.0
	アイゾット衝撃強さ kg cm/cm	6.7	7.3	7.1	6.1	3.1	4.1
	面衝撃強さ kg cm	32	37	35	27	10	13
	ビッカト軟化温度 °C	99	99	99	99	98	98

V-2 : UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

\* HB : UL-94に準拠した難燃性評価法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも属さないランクを示す。

【0176】表1及び2によると、スチレン系樹脂の樹脂部分の重量平均分子量が25万~10万であり、かつ

上記樹脂部分中の、分子量4万以下の樹脂の重量が15重量%以下の場合には流動性と衝撃強度が優れていることが分かる。

【0177】実施例 9～13 比較例 7～12  
実施例1において、芳香族リン酸エステルを表3及び4に変更し、実施例1と同様に試験片を作製し、難燃性と耐揮発性の評価を行なった。表4及び図1にその結果を示す。

【0178】

【表3】

表3

芳香族リン酸エステル	
置換基の炭素数の合計	名称
0	TPP:トリフェニルフォスフェート
3	TCP:トリクレシルフォスフェート
6	TXP:トリキシレニルフォスフェート
9	NPPD:ノニルフェニルジフェニルフォスフェート
12	DPDP:デシルフェニルジフェニルフォスフェート
15	PDDP:ペンタデシルフェニルフォスフェート
18	BNPP:ビス(ノニルフェニル)フェニルフォスフェート
20	ODDP:オクタデシルフェニルジフェニルフォスフェート
25	SONP:ビス(オクタデシルフェニル)ノニルフェニルフォスフェート
27	TNPP:トリス(ノニルフェニル)フォスフェート
30	BNDP:ビス(ノニルフェニル)デシルフェニルフォスフェート

【0179】

【表4】

表 4

例	芳香族リン酸エステル			難燃性		
	置換基の炭素数の合計	名称	250℃*30分保持後の揮発量(%)	平均消炎時間(秒)	火種の滴下の有無	UL94判定
比較例 7	0	TPP	8	14	有	V-2
比較例 8	3	TCP	7	13	有	V-2
比較例 9	6	TXP	6.5	13	有	V-2
比較例 10	9	NPDP	6	13	有	V-2
実施例 9	12	DPDP	2	13	有	V-2
実施例 10	15	PDDP	1.5	13	有	V-2
実施例 11	18	BNPP	1	14	有	V-2
実施例 12	20	ODDP	1	14	有	V-2
実施例 13	25	BONP	1	15	有	V-2
比較例 11	27	TNPP	1	28	有	HB*
比較例 12	30	ENDP	1	41	有	HB*

\* HB : UL-94に準拠した難燃性評価法において、V-0、V-1、V-2のいずれのランクにも属さないランクを示す。

V-2 : UL-94に準拠した難燃性評価法において、着火後溶融滴下して消火することを示す。

【0180】表4及び図1によると、芳香族系リン酸エステルの置換基の炭素数の合計が、平均12～25の範囲にある場合は、難燃性と耐揮発性のバランス特性が優れていることが分かる。

【0181】

【発明の効果】本発明の滴下型難燃スチレン系樹脂は、流動性と衝撃強度が優れており、特定の芳香族リン酸エステルを用いた場合には、長期間連続成形を行なってもモールドディポジットが発生しない滴下型スチレン系難燃樹脂組成物である。

【0182】この樹脂組成物は、VTR、分電盤、テレビ、オーディオプレーヤー、コンデンサ、家庭用コンセント、ラジカセ、ビデオカセット、ビデオディスクプレイヤー、エアコンディショナー、加湿機、電気温風機械等の家電ハウジング、シャーシまたは部品、CD-ROMのメインフレーム（メカシャーシ）、プリンター、ファックス、PPC、CRT、ワープロ複写機、電子式金銭登録機、オフィスコンピューターシステム、フロッピーディスクドライブ、キーボード、タイプ、ECR、電

卓、トナーカートリッジ、電話等のOA機器ハウジング、シャーシまたは部品、コネクタ、コイルボビン、スイッチ、リレー、リレーソケット、LED、バリコン、ACアダプター、FBT高圧ボビン、FBTケース、IFTコイルボビン、ジャック、ポリウムシャフト、モーター部品等の電子・電気材料、そして、インスツルメントパネル、ラジエーターグリル、クラスター、スピーカーグリル、ルーバー、コンソールボックス、デフロスターガーニッシュ、オーナメント、ヒューズボックス、リレーケース、コネクタシフトテープ等の自動車材料等に好適であり、これら産業界に果たす役割は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】芳香族リン酸エステル単量体の置換基の炭素数の合計の平均値と、熱重量天秤試験（TGA法）での250℃、30分間保持後の表4の樹脂組成物の揮発量、表4の樹脂組成物の難燃性（消炎時間：秒）との関係を示した図である。

〔図1〕

